ИССЛЕДОВАНИЕ КОРРОЗИОННОГО СОПРОТИВЛЕНИЯ НАНОКОМПОЗИТНЫХ ПОКРЫТИЙ Ni-P И Ni-P-C В РАСТВОРЕ 3.5 вес. % NaCl

© 2019 г. Р. Бадрнежад^{*a*}, Х. Поурфарзад^{*b*}, *, А. Р. Мадрам^{*a*}, М. Р. Ганжали^{*b*}, *^c*

^а Технологический Университет Малек-Аштар, Тегеран, 15875-1774 Иран ^b Тегеранский Университет, Тегеран, 14155-6455 Иран ^c Тегеранский Университет медицинских наук, Тегеран, 14155-6455 Иран *e-mail: h.pourfarzad2030@gmail.com Поступила в редакцию 06.01.2017 г. После доработки 30.06.2017 г. Принята к публикации 16.10.2017 г.

Цель работы – сравнить коррозионную устойчивость электроосажденных Ni–P- и Ni–P–C-нанокомпозитных покрытий в растворе 3.5 вес. % NaCl с тем, чтобы оценить влияние наночастиц углерода на коррозионное поведение этих покрытий, с применением методов потенциодинамических поляризационных и тафелевских кривых и спектроскопии электрохимического импеданса. Исследовано также влияние термообработки покрытий на их электрохимическое поведение. Полученные результаты показывают, что после термообработки на воздухе при 673 К коррозионная стойкость покрытия из Ni–P–C-нанокомпозита существенно улучшается по сравнению с Ni–P-покрытием. Такое поведение связано с внедрением наночастиц углерода в Ni–P-матрицу при электрохимическом *in situ* восстановлении L-лизина, которое сдвигает потенциал коррозии в сторону положительных значений, а значения плотности тока коррозии и емкости двойного слоя уменьшаются; сопротивление переноса заряда и ингибирование эффективностей увеличиваются, указывая на улучшение противокоррозионной стойкости материала в морской воде. Микроструктуру, фазовые переходы и химический состав приготовленных покрытий исследовали методами, соответственно, сканирующей электронной микроскопии, рентгеновской дифракции и элементного микроанализа.

Ключевые слова: защита от коррозии, наночастицы углерода, Ni–P–C-нанокомпозитные покрытия, спектроскопия электрохимического импеданса, электроосажденные покрытия

DOI: 10.1134/S0424857019030022

введение

Электроосажденные композитные покрытия на основе матрицы из сплава Ni—P, содержащие различные тонкие частицы неметаллов, керамики или полимерных соединений [1—10] привлекают большое внимание во многих отраслях промышленности вследствие их хороших механических, химических и электрокаталитических свойств, таких как износостойкость в сочетании с высокой коррозионной стойкостью и особенно высокой электрокаталитической активностью в реакции выделения водорода в хлор-щелочном производстве и электролизе воды [11—17], тем более в сравнении с никелевыми покрытиями.

Ni—P-покрытия с содержанием фосфора свыше 9 вес. % считаются аморфными и обладают прекрасными механическими свойствами и стойкостью по отношению к коррозии [18, 19]. Эти защитные пленки можно приготовить методом электроосаждения (или бестокового осаждения) на металлические или неметаллические подложки для предотвращения их разрушения со стороны агрессивной среды [20]. Электролитические Ni–P-системы предпочтительнее систем, полученных химическим (бестоковым) осаждением, потому что на путях электролитических процессов достижимы бо́льшие скорости осаждения, повышенная устойчивость пленок в электролите, а в случае дисперсных покрытий – более точный контроль за внедрением частиц.

Ni–P-покрытия – это важные материалы в инженерии; они демонстрируют присущую им более высокую электрокаталитическую активность в реакции выделения водорода по сравнению с катализатором из "индивидуального" никеля, и к тому же они существенно дешевле, чем электрокатализаторы на основе благородных металлов, по причине синергического электронного эффекта, присущего сплавам [21–24].

Традиционный электролиз воды в щелочной среде, сопровождающийся выделением водорода, привлекает большое внимание вследствие его важной роли в электрохимической науке и технологии. Это — неразрушающий метод производ-

Таблица 1	 Состав 	ванн и	условия	элект	роосаждения
-----------	----------------------------	--------	---------	-------	-------------

Murpathautu polili h votopug otavtpoocov talug	Ванна			
ингредиенты ванн и условия электроосаждения	А	В	С	
Сульфат никеля, М	1.14	1.14	1.14	
Хлорид никеля, М	0.19	0.19	0.19	
Борная кислота, М	0.49	0.49	0.49	
Цитрат натрия, М	0.12	0.12	0.12	
Гипофосфит натрия, М	—	0.14	0.14	
<i>L</i> -лизин, М	_	_	0.06	
Ток электроосаждения, мА см ⁻²	22	22	13	
Время, мин	30	45	45	
Температура, К	298	298	298	
Полная толщина покрытия, мкм	21-22	35-37	46-47	

ства водорода, хотя и не самый дешевый. Поэтому производство дешевого водорода – это ключ к коммерциализации этой технологии [25-27]. С другой стороны, вода в природе существует главным образом, как морская вода (около 98%), а морская вода — это природный электролит. В отличие от большинства других водных ресурсов, морская вода в мировом океане имеет соленость около 3.5 вес. %. Таким образом, электролиз морской воды - это один из многообещающих способов производства водорода потому что, во-первых, сырье доступно на Земле в избытке и, вовторых, морские волны - это источник мощности, использование которого in situ для производства водорода путем электролиза морской воды это очень выгодный способ [28].

Электродные материалы с высокой каталитической активностью по отношению к реакции выделения водорода должны обладать следующими характеристиками: большая площадь активной поверхности, дешевизна, легкость использования и, в особенности, электрохимическая стабильность и высокая коррозионная устойчивость. В нашей предшествующей работе мы установили, что покрытия из нанокомпозита никель-фосфор-углерод (Ni-P-C), приготовленные путем соосаждения Ni-P с углеродом из 1-лизина в качестве источника С, отличаются хорошей каталитической активностью по отношению к реакции выделения водорода, причем наблюдаемая активность вызвана, главным образом, собственной активности углерода, встроенного в Ni-Pматрицу [29].

Электрохимическая стабильность и высокая коррозионная устойчивость электродных материалов в течение долгого времени работы важны для их промышленного применения [14, 30]. По этой причине следует рассматривать их коррозионное поведение на определенном этапе разработки материалов для получения водорода электролизом воды.

В настоящей работе описана первая попытка изучить влияние эффекта внедрения наночастиц

углерода методом электрохимического восстановления аминокислоты *L*-лизина на наноструктуру и антикоррозионные свойства свежеприготовленных электроосажденных Ni–P- и Ni–P–С-матриц в течение долговременного пребывания в агрессивном хлоридном окружении морской воды (раствор 3.5 вес. % NaCl) с упором на влияние морфологии, химии, фазового состава поверхности и термообработки на коррозионную стойкость методами потенциодинамических поляризационных кривых и спектроскопии электрохимического импеданса.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы и покрытия

Композитные Ni-P- and Ni-P-С-покрытия были получены методом электроосаждения в гальваностатических условиях из ванн (А и В) и (А, ВиС), соответственно, по двух-и трехстадийной процедуре. Медный электрод площадью 2.5 см², впаянный в изоляционную трубку с термоусадкой, служил в качестве подложки, а платиновая пластинка (99.99% Pt) площадью больше 25 см² – противоэлектродом. Перед электроосаждением медную подложку полировали наждачной бумагой (Р 600, Siawats), промывали водой, погружали в раствор 1:1 HNO₃, промывали водой и сразу же помещали в двухкамерную ячейку из стекла Ругех[®] для электроосаждения. Состав ванн и условия электроосаждения для каждой стадии приведены в табл. 1. Все реактивы (Merck) имели квалификацию "ч. д. а." и использовались без дополнительной очистки.

Морфологию и элементный состав поверхности сплавов исследовали методами сканирующей электронной микроскопии (SEM) и энергодисперсионного рентгеновского дифракционного микроанализа (EDX) (Philips-XL-30). Кристаллическую структуру сплавов исследовали методом рентгеновского дифракционного анализа (XRD)



Рис. 1. SEM-изображения композитных электродов: (а) свежеосажденного $Ni_{83}P_{17}$, (б) свежеосажденного $Ni_{81}P_{16}C_3$ и (в) отожженного при 673 K на воздухе $Ni_{81}P_{16}C_3$.

(Philips- X'Pert-MPD) с использованием CuK_{α} излучения с длиной волны 1.5418 Å. для подтверждения фазовых переходов в Ni–P–C-нанокомпозитах применяли метод дифференциальной сканирующей калориметрии (Setaram-SETSYS Evolution DTA/DSC).

Электрохимические измерения проводили в открытой трехэлектродной ячейке с рабочим электродом из композитов Ni–P и Ni–P–C (из L-лизина), противоэлектродом в виде Pt-пластин-ки (25 cm², Pt 99.99%) и Ag/AgCl-электрода сравнения. Все измерения вели в растворе 3.5 вес. % NaCl, освобожденном от кислорода продуванием аргона (99.99%) при температуре 298 К. Перед каждым экспериментом ячейку промывали горячей водой, H₂SO₄, NaOH, многократно дважды перегнанной водой и, наконец, раствором 3.5 вес. % NaCl, после чего хранили в атмосфере аргона до использования.

Потенциодинамические поляризационные кривые снимали при скорости развертки потенциала 1 мB/с в интервале потенциалов от (-625 мB, Ag/AgCl) до (+240 мB, Ag/AgCl) по отношению к $E_{\rm corr}$. Эти поляризационные кривые записывали через месяц после погружения в раствор.

Спектры электрохимического импеданса снимали в стационарных условиях. На постоянный потенциал накладывали переменнотоковый сигнал с амплитудой 10 мВ; частоту сканировали в широких пределах, от 100 кГц до 0.001 Гц, 30 точек на декаду в логарифмической шкале. При этом записывали импеданс и сдвиг по фазе тока относительно потенциала. Для того, чтобы обеспечить стационарные условия, необходимые для измерений импеданса, рабочие электроды поляризовали током 100 мА в течение 2 ч в растворе 3.5 вес. % NaCl при температуре 25°C.

Измерения проводили с помощью потенциостата/гальваностата EG&G2273A и анализатора частотного отклика 1025 EG&G, управляемых прибором GPIBIEEE-NI-488II. Накопление данных измерений тафелевских кривых и электрохимического импеданса проводили, используя программы, соответственно, Labviews subroutine и EG&GPowerSine; аппроксимацию результатов измерений импеданса – программы ZView и модифицированного нелинейного метода наименьших квадратов.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Морфология и состав поверхности покрытий

SEM-микрофотографии поверхности композитных покрытий из свежеосажденного Ni–P (рис. 1a), свежеосажденного Ni–P–C (рис. 1б) и прогретого Ni–P–C (рис. 1в) демонстрируют глобулярные грибовидные образования, которые деформируются при нагревании покрытий до 673 К в атмосфере воздуха (рис. 1в). На SEM-микрофотографиях просматривается минимальный диаметр этих глобулярных грибовидных образований: 30 нм.

417



Рис. 2. Энергодисперсионный рентгеновский дифракционный (EDX) спектр, снятый на поверхности свежеосажденного Ni₈₁P₁₆C₃-покрытия.

На рис. 2 представлен типичный энергодисперсионный рентгеновский (EDX) спектр, снятый на поверхности свежеосажденного Ni–P–Cпокрытия. Аналогичные изображения были получены для прогретых покрытий; это означает, что углеродная составляющая композитов не изменяется в ходе термообработки. Химический состав верхних слоев покрытий, приготовленных в оптимизированных условиях, таков: Ni₈₃P₁₇ (свежеосажденное и прогретое) и Ni₈₁P₁₆C₃ (свежеосажденное и прогретое). Эти результаты доказывают внедрение углерода в Ni–P-матрицу и подобны тем, которые описаны в работе [31], а также для электрода из Ni–P–C (графит).

Кристалллическая структура композитных покрытий

На рис. 3 приведены дифрактограммы свежеосажденнных (а) и прогретых (б) композитных покрытий. Видно, что эти свежеосажденные покрытия имеют аморфную структуру Ni-P-C; они демонстрируют единственный широкий пик с центром при 44.5°. После прогрева при 673 К в течение 1 ч они становятся кристаллическими в результате превращения Ni-P-матрицы в систему, содержащую в качестве преобладающей фазы при 673 К никель и фосфид никеля (Ni₃P) [31]. Нам представляется, что частицы углерода диспергированы в фазах никеля и фосфида никеля, и образуется нанокомпозитное покрытие $Ni_{81}P_{16}C_3$. Рентгеновские дифрактограммы, полученные в настоящей работе для композитных покрытий Ni-P-C, приготовленных по "L-лизиновому" методу, близко напоминают покрытия, приготовленные по "графитовому" методу путем бестокового осаждения [31], подтверждая этим образование композитных покрытий Ni-P-C в настоящей работе. В качестве приближения для расчета среднего размера зерна использовали уравнение Шеррера. Для $Ni_{83}P_{17}$ и $Ni_{81}P_{16}C_3$ средний размер

ЭЛЕКТРОХИМИЯ том 55 № 4 2019



Рис. 3. Рентгеновские дифрактограммы свежеосажденнных (а) и прогретых при 673 К на воздухе (б) $Ni_{81}P_{16}C_3$ -электродов, снятые с использованием CuK_{α} -излучения (длина волны 1.5418 Å).

зерна составил, соответственно, около 78 и 37 нм. Ясно видно, что добавление углерода в матрицу Ni–P уменьшает этот средний размер зерна. Подобное поведение было описано в работах [32, 33].

Для окончательного прояснения фазовых изменений в нанокомпозитах Ni–P–C, произошедших в результате термообработки при температуре 673 К мы использовали метод дифференциальной сканирующей калориметрии. Как видно на рис. 4, в исследуемой области температур имеется один хорошо идентифицируемый экзотермический пик при начальной температуре 331°C, который имеет отношение к переходу структуры от аморфной к кристаллической. Подобное же поведение было описано для аморфных сплавов Ni–P [31]. Следует отметить, что при температурах ниже 200°C не происходит никаких специфических изменений, поэтому они и не показаны на рис. 4.

КИНЕТИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

Потенциодинамические поляризационные исследования

Потенциодинамическое поляризационное поведение свежеосажденных покрытий из сплавов Ni–P и Ni–P–C в освобожденном от кислорода растворе 3.5 вес. % NaCl показано на рис. 5. Видно, что катодная реакция на этих поляризационных кривых – это выделение водорода; анодная же поляризационная кривая – это наиболее важная характеристика, относящаяся к коррозионной стойкости материалов [34].



Рис. 4. Кривая дифференциальной сканирующей калориметрии для Ni81P16C3-электрода в области температур от 473 K до 973 K, снятая на воздухе.

Что касается коррозии, то количественную информацию о коррозионных токах и коррозионных потенциалах можно извлечь из наклона кривых; кроме того, поляризационное сопротивление можно хорошо определить, пользуясь уравнением Штерна–Гири. С другой стороны, вблизи потенциала коррозии при разомкнутой цепи можно ожидать, что уравнение Штерна–Гири вполне применимо [35]. Оно неявно предполагает, что и катодный, и анодный процессы вполне аддитивны, и оба они подчиняются закону Тафеля. Тогда можно выразить полную плотность тока следующим уравнением:

$$I = I_{\text{corr}} \times \\ \times \{ \exp[\beta a (E - E_{\text{corr}})] - \exp[\beta c (E - E_{\text{corr}})] \}.$$
(1)

Применив к этому уравнению приближение малого сигнала, мы получили следующее уравнение Штерна–Гири [36]:

$$I_{\rm corr} = \frac{1}{2.303R_{\rm p}} \left(\frac{\beta_{\rm a}\beta_{\rm c}}{\beta_{\rm a} + \beta_{\rm c}} \right). \tag{2}$$



Рис. 5. Стационарные тафелевские поляризационные кривые, снятые на исследуемых покрытиях в растворе 3.5 вес. % NaCl при 298 K.

Здесь $I_{\rm corr}$ – плотность тока коррозии (А/см²), которую определяли, экстраполируя прямолинейные участки анодной и катодной тафелевских кривых, $R_{\rm p}$ – сопротивление коррозии (Ом см²), $\beta_{\rm a}$ наклон анодной тафелевской кривой (В/декада или мВ/декада для плотности тока), $\beta_{\rm c}$ наклон катодной тафелевской кривой (В/декада или мВ/декада для плотности тока), величину ($\beta_{\rm a}\beta_{\rm c}$)/($\beta_{\rm a} + \beta_{\rm c}$) называют константой Тафеля.

Потенциал коррозии ($E_{\rm corr}$), плотность тока коррозии ($I_{\rm corr}$) и сопротивление коррозии ($R_{\rm p}$), определенные из потенциодинамических поляризационных кривых, сведены в табл. 2.

Скорость коррозии (CR) была вычислена по закону Фарадея [37], как:

$$\operatorname{CR}(\operatorname{мдюйм/год}) = \frac{0.13I_{\operatorname{corr}}(\operatorname{Eq. wt.})}{d},$$
 (3)

где Eq. wt. — это эквивалентный вес, а d —плотность металлического никеля в г/см³.

Плотность тока коррозии (I_{corr}) была использована для вычисления эффективности ингибирования коррозии (IE, %) покрытий, согласно следующему соотношению:

$$IE(\%) = \left(\left(1 - \frac{I_{corr}(i)}{I_{corr}(o)} \right) \times 100 \right), \tag{4}$$

Таблица 2	. Параметры	коррозии	покрытий,	полученные и	з стационарных	тафелевских	к графиков
	· · · · ·	-	· •		. .

Тип покрытия	E _{corr} , мВ	$I_{\rm corr}$, мА см $^{-2}$	$R_{\rm p}$, Ом см ²	Электрохимическая скорость коррозии CR (мдюйм/год) ×10 ⁶	IE, %
Ni-Р (свежеосажденное)	-342	0.91	202.01	16.60	59.27
Ni-P-С (свежеосажденное)	-239	0.49	307.92	9.02	77.85
Ni-Р (термообработанное)	-134	0.16	632.79	3.03	92.56
Ni-P-С (термообработанное)	+3.32	0.04	7550.98	0.79	98.04

IE – эффективность ингибирования коррозии.

где $I_{\text{согг}}(i)$ и $I_{\text{согг}}(o)$ — плотности тока коррозии, соответственно, для композитных покрытий и для подложки.

Сравнение электрохимических параметров (табл. 2) свежеосажденных композитных покрытий из Ni–P и Ni–P–C показало, что при внедрении углерода в матрицу $E_{\rm corr}$ сдвигается в сторону более положительных значений, значение $I_{\rm corr}$ уменьшается, а $R_{\rm p}$ возрастает, что указывает на хорошие защитные (по отношению к коррозии) свойства покрытий. Другими словами, эти Ni–P–C-нанокомпозиты обладают прекрасной противокоррозионной устойчивостью по отношению к морской воде, помогают предотвратить разрастание коррозионного питтинга и дают вклад в ускорение процесса пассивации металлических матриц.

На рис. 5 даны кривые зависимости $\lg(i)-E$ для осадков Ni-P и Ni-P-C, подвергнутых термообработке на воздухе при 673 К в течение 1 ч. Потенциал коррозии E_{corr} термообработанных осадков Ni-P и Ni-P-C сдвинут в сторону положительных значений, а величина I_{corr} , отражающая скорость коррозии прогретых покрытий, значительно уменьшилась по сравнению со свежеосажденными покрытиями. Поэтому от термообработанных осадков Ni-P и Ni-P-C следует ожидать высокой коррозионной стойкости, что позволит существенно расширить область их применения.

Вышеприведенные результаты можно объяснить следующими причинами. Во-первых, при температуре 673 К происходит фазовый переход осадка Ni-P от аморфной твердой фазы к кристаллической структуре, т.е. кристаллизация осадка Ni-P, пересыщенного по P, и, следовательно, образование кристаллических фаз никеля и фосфида никеля с заметной термодинамической стабильностью. Во-вторых, обработка отжигом способствует движению поверхностных атомов Ni и Р и, как следствие, некоторое количество свободных атомов никеля и фосфора восстанавливается, что приводит к образованию плотных, гладких и гомогенных осадков, что видно и по SEMизображениям. В-третьих, потенциал коррозии отожженных осадков сдвинут в сторону положительных значений из-за образования оксида Ni на поверхности осадка, поскольку после термообработки поверхность Р оказалась заменена кислородными соединениями из воздуха. Действительно, основная цель термообработки на воздухе это образование однородной пленки, состоящей из Ni-Р и NiO на поверхности осадка и усиливающей противокоррозионное действие осадков Ni-P [38].

ЭЛЕКТРОХИМИЯ том 55 № 4 2019



 R_1 — сопротивление раствора R_2 — сопротивление покрытия

 R_3 — сопротивление коррозии

СРЕ_{dl} – элемент постоянной фазы

Рис. 6. Модельные эквивалентные электрические схемы Рэндлса, использованные при анализе годографов импеданса: а) эквивалентная схема для отожженного композитного Ni–P–C-покрытия, б) эквивалентная схема для отожженных Ni–P- и Ni–P–C-покрытий. R_1 – сопротивление раствора, R_2 – сопротивление покрытия, R_3 – сопротивление коррозии (сопротивление переноса заряда $R_{\rm ct}$), CPE_{dl} – элемент постоянной фазы.

Исследования методом спектроскопии электрохимического импеданса

Спектроскопия электрохимического импеданса — это мощный не разрушающий метод, позволяющий за короткое время получить информацию относительно вклада всех резистивных, емкостных и индуктивных элементов в рамках подхода, использующего подходящие эквивалентные схемы (рис. 6). Следовательно, этот метод позволяет оценить несколько электрохимических параметров и обнаружить процессы межфазной релаксации, такие как коррозионные явления и адсорбционные эффекты [39, 40].

На рис. 7 даны годографы, полученные из измерений импеданса композитных покрытий из Ni-Р и Ni-Р-С в растворе 3.5 вес. % NaCl при соответствующих им значениях Есогг. Ясно видно, что полученные во всем исследованном диапазоне частот графики для Ni-P-покрытий и для свежеосажленных Ni–Р–С-покрытий содержат лишь одну полуокружность - одну емкостную петлю (что предполагает активационный механизм коррозионного процесса). В то же время термообработанное Ni-P-C-покрытие характеризуется наличием на годографе в исследованном диапазоне частот двух полуокружностей различного диаметра, что указывает на наличие двух временных констант.



Рис. 7. Годографы для Ni-P- и Ni-P-С-покрытий в растворе 3.5 вес. % NaCl.



Рис. 8. Графики Боде для Ni–P- и Ni–P–С-покрытий в растворе 3.5 вес. % NaCl.



Рис. 9. Графики Боде для Ni–P- and Ni–P–С-покрытий в растворе 3.5 вес. % NaCl.

Диаметр второй полуокружности дает коррозионное сопротивление покрытий. Высокочастотная полуокружность относится к реакциям в объеме, а следующая, низкочастотная — к границе раздела покрытие/раствор. Из годографов также следует, что термообработанное композитное покрытие из Ni-P-C демонстрирует полуокружность самого большого радиуса по сравнению с другими покрытиями, показывая этим, что у термообработанного Ni-P-C-композита более высокое сопротивление коррозии, чем у других покрытий [41, 42], в том числе у исходного Ni-P-покрытия [43]. Причина в том, что отожженный Ni-P-C не содержит ни фазовых границ, ни дефектов кристаллической структуры, таких как дефекты упаковки и сегрегация, а наночастицы углерода способны заполнить некоторые из пор в покрытии и предотвратить дальнейшую диффузию агрессивных веществ вдоль границы раздела.

Наличие на графиках Боде для Ni–P-покрытия и свежеосажденного Ni–P–C-покрытия (рис. 8, 9) единственной точки перегиба и только одного значения угла сдвига фаз указывает на то, что процесс характеризуется только одной временной константой. Этот результат согласуется с данными других авторов [44–46]. Кроме того, график Боде, полученный для отожженного композитного Ni–P–C-покрытия содержит две точки перегиба и два пика (на частотной зависимости фазового угла) в исследованной области частот. Это ясно говорит о наличии двух постоянных времени.

На рис. 9 видно, что рост абсолютного значения импеданса при низких частотах на графике Боде подтверждает более высокую степень коррозионной защиты в результате внедрения наночастиц углерода в покрытие.

В результате аппроксимирования экспериментальных данных с помощью предложенных моделей с одним или двумя элементами постоянной фазы (СРЕ) можно получить следующие параметры: R_p , R_s , T и ϕ , где T – емкостной параметр, а ϕ – безразмерный дисперсионный параметр, относящийся к модели СРЕ (значение ϕ меняется между нулем и единицей; оно равно единице для совершенно гладкой поверхности электрода, на-

пример, при $\phi = 1$, $T = C_{dl}$), $Z_{CPE} = 1/[(j\omega)^{\phi}T]$, где ω – круговая частота переменного напряжения. Емкость двойного слоя C_{dl} вычисляли по формуле [47]:

$$T = C_{\rm dl}^{\phi} \left(\frac{1}{R_{\rm s}} + \frac{1}{R_{\rm p}}\right)^{1-\phi}.$$
 (5)

Значения R_{ct} и C_{dl} для композитных покрытий приведены в табл. 3. Значения R_{ct} для композитных покрытий из Ni–P (свежеосажденного), Ni–P–C (свежеосажденного), Ni–P (термообработанного) и Ni–P–C (термообработанного) равняются, соответственно, 226, 482, 738.8 и 9655 Ом см², а соответствующие значения C_{dl} , соответственно, таковы: (0.54), (0.36), (0.15) и (0.01) мФ см⁻². Уста-

Тип покрытия	$R_{\rm s}$, Ом см ^{2 а}	$R_{\rm ct}$, Ом см ^{2б}	$C_{\rm dl}$, м Φ /см ^{2 в}	$R_{ m f}$ ^r
Ni-Р (свежеосажденное)	7.75	226	0.54	26.78
Ni-P-С (свежеосажденное)	8.06	482	0.36	18.24
Ni-Р (термообработанное)	9.97	739	0.15	7.33
Ni-P-С (термообработанное)	10.08	9655	0.01	0.54

Таблица 3. Параметры, полученные из спектроскопии электрохимического импеданса

а Сопротивление раствора.

^б Сопротивление переноса заряда.

^в Двойнослойная емкость.

^г Фактор шероховатости.

новлено, что большие величины R_{ct} и низкие значения C_{dl} предполагают более эффективную противокоррозионную защиту, которую обеспечивает покрытие [48, 49].

Отношение величины C_{dl} к емкости идеально гладкой поверхности электролитического никеля (20 мкФ см⁻² [47]) дает величину фактора шероховатости поверхности R_f . Значение фактора шероховатости для термообработанного Ni–P–C-покрытия приблизительно в 40 раз ниже, чем для свежеосажденного Ni–P–C-покрытия, указывая на более эффективную блокировку коррозионного процесса. Еще одно свидетельство этому – более высокое значение поляризационного сопротивления R_p для отожженных покрытий, чем для свежеосажденных (см. табл. 2).

Результаты, полученные методом спектроскопии электрохимического импеданса, находятся в хорошем согласии с данными метода потенциодинамических поляризационных кривых, снятых в растворе 3.5 вес. % NaCl; они подтверждают, что композитные Ni-P-C-покрытия, используемые в качестве катализатора реакции выделения водорода, оказывают еще и существенное противокоррозионное действие.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Суммируя полученные в настоящей работе результаты, можно сделать следующие выводы:

1. Успешно разработано включение частиц углерода в матрицу бинарного Ni—P-сплава путем восстановления L-лизина в ходе электроосаждения покрытия из соответствующей ванны. Частицы углерода хорошо распределены в никельфосфорном осадке и покрывают его поверхность. Соответствующие коррозионные параметры свидетельствует о том, что внедрение частиц углерода из аминокислоты L-лизина в качестве источника углерода в никель-фосфорное покрытие существенно повышает его коррозионное сопротивление. Кроме того, частицы углерода, равномерно распределенные в никель-фосфорном покрытии, повышают потенциал коррозии

ЭЛЕКТРОХИМИЯ том 55 № 4 2019

образующегося нанокомпозитного покрытия, сдвигая его к более положительным значениям, ограничивают местную коррозию, в результате чего коррозия в основном протекает равномерно по поверхности.

2. Электрохимические измерения показали, что "лизиновые" Ni-P-CL-покрытия после термообработки лучше сопротивляются коррозии в растворе 3.5 вес. % NaCl, чем свежеосажденные покрытия. У покрытий, подвергнутых термообработке при температуре 673 К наблюдаются более положительное значение потенциала коррозии, меньшая величина тока коррозии и фактора шероховатости поверхности, а также более высокое значение поляризационного сопротивления. Причина этого – присутствие кристаллических фаз никеля и фосфида никеля, отличающихся примечательной термодинамической стабильностью. Более того, параметры, определенные методом спектроскопии электрохимического импеданса, дают возможность оценить сопротивление покрытий коррозии и подтверждают результаты, полученные из потенциодинамических измерений.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы благодарят Учебный центр по электрохимии за оборудование, позволившее выполнить данную работу, и Технологический Университет Малек-Аштар за финансовую поддержку в рамках Главного исследовательского проекта.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Berkh, O., Bodnevas, A., and Zahavi, J., Electrodeposited Ni–P–SiC composite coatings, *Plat. Surf. Finish*, 1995, vol. 82, p. 62.
- Sharma, S.B., Agarwala, R.C., Agarwala, V., and Ray, S., Dry sliding wear and friction behavior of Ni–P– ZRO₂–Al₂O₃ composite electroless coatings on aluminum, *Mater. Manuf. Processes*, 2002, vol. 17, p. 637.
- 3. Aghaie, E., Najafi, A., Maleki Ghaleh, H., and Mohebi, H., Effect of SiC concentration in electrolyte on

Ni–SiC composite coating properties, *Surf. Eng.*, 2013, vol. 29, p. 177.

- 4. Chen, W., Gao, W., and He, Y., A novel electroless plating of Ni–P–TiO₂ nano-composite coatings, *Surf. Coat. Technol.*, 2010, vol. 204, p. 2493.
- Liu, B., Liu, L.R., and Liu, X.J., Effects of carbon nanotubes on hardness and internal stress in Ni–P coatings, *Surf. Eng.*, 2013, vol. 29, p. 507.
- Alirezaei, S., Monirvaghefi, S.M., Salehi, M., and Saatchi, A., Wear behavior of Ni–P and Ni–P–Al₂O₃ electroless coatings, *Wear*, 2007, vol. 262, p. 978.
- Farzaneh, A., Mohammadi, M., Ehteshamzadeh, M., and Mohammadi, F., Electrochemical and structural properties of electroless Ni–P–SiC nanocomposite coatings, *Appl. Surf. Sci.*, 2013, vol. 276, p. 697.
- Sharma, A. and Singh, A.K., Electroless Ni–P–PT-Fe–Al₂O₃ dispersion nanocomposite coating for corrosion and wear resistance, *J. Mater. Eng. Perform.*, 2014, vol. 23, p. 142.
- 9. Liu, J., Wang, Sh., Li, P., Feng, M., and Yang, X., A modified dip-coating method to prepare BN coating on SiC fiber by introducing the sol-gel process, *Surf. Coat. Technol.*, 2016, vol. 286, p. 57.
- Rossi, S., Chini, F., Straffelini, G., Bonora, P.L., Moschini, R., and Stampali, A., Corrosion protection properties of electroless Nickel/PTFE, Phosphate/MoS₂ and Bronze/PTFE coatings applied to improve the wear resistance of carbon steel, *Surf. Coat. Technol.*, 2003, vol. 173, p. 235.
- 11. Paseka, I., Influence of hydrogen absorption in amorphous Ni–P electrodes on double layer capacitance and charge transfer coefficient of hydrogen evolution reaction, *Electrochim. Acta*, 1999, vol. 44, p. 4551.
- Burchardt, T., The hydrogen evolution reaction on NiP_x alloys, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2000, vol. 25, p. 627.
- Burchardt, T., Hydrogen evolution on NiPx alloys: the influence of sorbed hydrogen, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2001, vol. 26, p. 1193.
- Popczyk, M., Budniok, A., and Lasia, A., Electrochemical properties of Ni–P electrode materials modified with nickel oxide and metallic cobalt powders, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2005, vol. 30, p. 265.
- 15. Burchardt, T., Hansen, V., and Valand, T., Microstructure catalytic activity towards the hydrogen evolution reaction of electrodeposited NiP_x alloys, *Electrochim. Acta*, 2001, vol. 46, p. 2761.
- Krolikowski, A. and Wiecko, A., Impedance studies of hydrogen evolution on Ni–P alloys, *Electrochim. Acta*, 2002, vol. 47, p. 2065.
- Shibli, S.M.A. and Dilimon, V.S., Effect of phosphorous content and TiO2- reinforcement on Ni–P electroless plates for hydrogen evolution reaction, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2007, vol. 32, p. 1694.
- Bredael, E., Blanpain, B., Celis, J.P., and Roos, J.R., On the amorphous and crystallinestate of electrodeposited nickel-phosphorous coatings, *J. Electrochem. Soc*, 1994, vol. 141, p. 294.
- 19. Daly, B.P. and Barry, F.J., Electrochemical nickelphosphorous alloy formation, *Int. Mater. Rev.*, 2003, vol. 48, p. 326.

- Lee, H.B., Wuu, D.S., Lee, C.Y., and Lin, C.S., Study of the corrosion behavior of nanocrystalline Ni–P electrodeposited coating, *Metall. Mater. Trans. A*, 2010, vol. 41, p. 450.
- Cordeiro, G., Mattos, O.R., Barcia, O.E., Beaunier, L., Deslouis, C., and Tribollet, B., Anodic dissolution of nickel in concentrated sulfuric acidic solutions, *J. Appl. Electrochem.*, 1996, vol. 26, p. 1083.
- Barbosa, M.R., Bastos, J.A., Garca, J.J., and Vicente, F., Chloride role in the surface of nickel electrode, *Electrochim. Acta*, 1998, vol. 44, p. 957.
- 23. Seyeux, A., Maurice, V., Klein, L.H., and Marcus, P., initiation of localized corrosion at the nanoscale by competitive dissolution and passivation of nickel surfaces, *Electrochim. Acta*, 2008, vol. 54, p. 540.
- 24. Sun, F., Meng, G., Zhang, T., Shao, Y., Wang, F., and Dong, C., Electrochemical corrosion behavior of nickel coating with high density nano-scale twins (NT) in solution with Cl⁻, *Electrochim. Acta*, 2009, vol. 54, p. 1578.
- 25. Selembo, P.A., Merrill, M.D., and Logan, B.E., The use of stainless steel and nickel alloys as low-cost cathodes in microbial electrolysis cells, *J. Power Sources*, 2009, vol. 190, p. 271.
- 26. Grant, J.C., *Nickel.Cadmium Battery Application Engineering Handbook*, Third ed., Gainesville: General Electric Company, 1975.
- Ahn, K.H., Song. K.G., Cha. H.Y., and Yeom. I.T., Removal of ions in nickel electroplating rinse water using low-pressure nanofiltration, *J. Desal.*, 1999, vol. 122, p. 77.
- Mathu, J., Agarwal, N., Swaroop, R., and Shah, N., Economics of producing hydrogen as transportation fuel using offshore wind energy systems, *Energy Policy*, 2008, vol. 36, p. 1212.
- Shervedani, R.K. and Madram, A.R, Electrocatalytic activities of nanocomposite Ni₈₁P₁₆C₃ electrode for hydrogen evolution reaction in alkaline solution by electrochemical impedance spectroscopy, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2008, vol. 33, p. 2468.
- Madram, A.R., Pourfarzad, H., and Zare, H.R., Study of the corrosion behavior of electrodeposited Ni–P and Ni–P–C nanocomposite coatings in 1 M NaOH, *Electrochim. Acta*, 2012, vol. 85, p. 263.
- Wu, Y.T., Lei, L., Shen, B., and Hu, W.B., Investigation in electroless Ni–P–Cg(graphite)–SiC composite coating, *Surf. Coat. Technol.*, 2006, vol. 201, p. 441.
- Meguro, S., Sasaki, T., Katagiri, H., Habazaki, H., and Kawashima, A., Electrodeposited Ni–Fe–C Cathodes for Hydrogen Evolution Articles, *J. Electrochem Soc.*, 2000, vol. 147, p. 3003.
- Hashimoto, K., Sasaki, T., Meguro, S., and Asami, K., Nanocrystalline electrodeposited Ni–Mo–C cathodes for hydrogen production, *J. Mater. Sci. Eng.*, 2004, vol. 375, p. 942.
- 34. Dong, H., Sun, Y., and Bell, T., Enhanced corrosion resistance of duplex coatings, *Surf. Coat. Technol.*, 1997, vol. 90, p. 91.
- Shervedani, RK. and Lasia, A., Study of the Hydrogen Evolution Reaction on Ni–Mo–P Electrodes in Alkaline Solutions, *J. Electrochem. Soc.*, 1998, vol. 145, p. 2219.

- Stern, M. and Geary, A., The Mechanism of Passivating – Type Inhibitors TECHNICAL PAPERS, J. Electrochem. Soc., 1958, vol. 105, p. 638.
- Mishra, R. and Balasubramaniam, R., Effect of nanocrystalline grain size on the electrochemical and corrosion behavior of nickel, *J. Corros. Sci.*, 2004, vol. 46, p. 3019.
- Magdalena, P., Antoni, B., and Eugeniusz, Ł., Structure and corrosion resistance of nickel coatings containing tungsten and silicon powders, *J. Mater. Character.*, 2007, vol. 58, p. 371.
- Priyantha, N., Jayaweera, P., Macdonald, D.D., and Sun, A., An electrochemical impedance study of Alloy 22 in NaCl brine at elevated temperature. I. Corrosion behavior, *J. Electroanal Chem.*, 2004, vol. 572, p. 409.
- Macdonald, DD., Sun, A., Priyantha, N., and Jayaweera, P., An electrochemical impedance study of Alloy-22 in NaCl brine at elevated temperature: II. Reaction mechanism analysis, *J. Electroanal. Chem.*, 2004, vol. 572, p. 421.
- Li, Q., Yang, Q.X., Zhang, L., Wang, J., and Chen, B., Corrosion resistance and mechanical properties of pulse electrodeposited Ni–TiO₂ composite coating for sintered NdFeB magnet, *J. Alloys Compd.*, 2009, vol. 482, p. 339.
- Szczygieł, B. and Kołodziej, M., Composite Ni/Al₂O₃ coatings and their corrosion resistance, *Electrochim. Acta*, 2005, vol. 50, p. 4188.

- Lian, J.S., Li, G.Y., Niu, L.Y., Gu, C.D., Jiang, Z.H., and Jiang, Q., Electroless Ni–P deposition plus zinc phosphate coating on AZ91D magnesium alloy, *J. Surf. Coat. Technol.*, 2006, vol. 200, p. 5956.
- Balaraju, J.N., Ezhil Selvi, V., Willium Grips, V.K., and Rajam, K.S., Electrochemical studies on electroless ternary and quaternary Ni–P based alloys, *Electrochim. Acta*, 2006, vol. 52, p. 1064.
- 45. Abdel Aal, A., Hard and corrosion resistant nanocomposite coating for Al alloy, *J. Mater. Sci. Eng.*, 2008, vol. 474, p. 181.
- 46. Hu, C.C. and Bai, A., Effects of annealing temperatures on the physicochemical properties of nickel– phosphorus deposits, *J. Mater. Chem. Phys.*, 2003, vol. 79, p. 49.
- 47. Shervedani, R.K., Lasia, A., Evaluation of the surface roughness of microporous Ni–Zn–P electrodes by in situ methods, *J. Appl. Electrochem.*, 1999, vol. 29, p. 979.
- Contreras, A., Leon, C., Jimenez, O., Sosa, E., and Perez, R., Electrochemical behavior and microstructural characterization of 1026 Ni–B coated steel, *J. Appl. Surf. Sci.*, 2006, vol. 253, p. 592.
- 49. Shervedani, R.K., Mehrjardi, A.H., and Zamiri, N., A novel method for glucose determination based on electrochemical impedance spectroscopy using glucose oxidase self-assembled biosensor, *J. Bioelectrochem.*, 2006, vol. 69, p. 201.